

11 9

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl II S. 150)

AUSGEGEBEN AM
2. NOVEMBER 1943

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 740514

KLASSE 12 o GRUPPE 19 03

I 65571 IVd/12 o

* **Dr. Walter Reppe, Dr. Adolf Steinhöfer, Dr. Hermann Spänig**
und Dr. Karl Locker in Ludwigshafen, Rhein, *
sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe

Patentiert im Deutschen Reich vom 8. September 1939 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 2. September 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es wurde gefunden, daß man bei der Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe durch Einwirkung von Acetylen auf Aldehyde oder Ketone in Anwesenheit von Kupfer oder Kupferverbindungen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck die Umsätze und Ausbeuten steigern und die Durchführung des Verfahrens erleichtern kann, wenn man Zusätze verwendet, die die Cuprenbildung verhindern oder verzögern.

Derartige Zusätze erweisen sich deshalb als besonders vorteilhaft bei der Umsetzung des Acetylens mit Aldehyden oder Ketonen in der flüssigen Phase, weil dort das Cupren leicht Ventile und Rohre verschließen und sich in unerwünschter Weise auf den Gefäßwandungen abscheiden kann. Bei Verwendung von Füllkörpern oder stückigen Katalysatoren kann das Cupren die Zwischenräume verstopfen. Die Wirksamkeit der Katalysatoren kann durch die Bildung von Cuprenüberzügen geschädigt oder beseitigt werden. Alle diese

Nachteile werden durch die Verhinderung der Cuprenbildung vermieden.

Als Zusätze zur Verhinderung der Cuprenbildung verwendet man Gold, Quecksilber, Blei, Antimon, Wismut, Selen, Cer, Brom oder Jod. Sie können in elementarer Form angewandt werden, soweit sie nicht, wie Brom und Jod, mit dem Acetylen unter Zerstörung der dreifachen Bindung reagieren. Man kann die genannten Elemente auch in Form ihrer Verbindungen benutzen, wobei man solche Verbindungen vermeidet, die Anlagerungen an die dreifache Bindung begünstigen. Die Wirksamkeit läßt sich noch erhöhen, wenn man Verbindungen mehrerer solcher wirksamer Stoffe untereinander verwendet, z. B. Quecksilber- oder Wismutjodid. An anderen geeigneten Verbindungen seien beispielsweise noch genannt: Quecksilberoxyd und -phosphat, Wismutoxyd und -hydroxyd, Wismutoxynitrat, Selenschwefel, Selendioxyd, Kalium-, Kupfer-, Silber- oder Bleijodid.

Die Zusätze können im Umsetzungsgemisch

gelöst oder suspendiert sein. Man kann sie auch im Umsetzungsgefäß, zweckmäßig zusammen mit dem Kupferkatalysator, auf Trägern fest anordnen und die Umsetzungsnehmer daran vorbeifließen oder darüberrieseln lassen.

Die Erfindung sei nachstehend an Hand der Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe aus Acetylen und Formaldehyd in Gegenwart von Kupferkatalysatoren entsprechend den Patenten 725 326 und 726 714 beispielsweise erläutert. Sie kann indessen auch bei Umsetzungen des Acetylen mit anderen Aldehyden nach den genannten Patenten benutzt werden.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 50 g 30%iger wäßriger Formaldehydlösung mit 3 g Kupferpulver und 0,25 g Calciumcarbonat erhitzt man unter Zusatz von 0,3 g Quecksilberoxyd oder 0,3 g Wismuthydroxyd oder 0,3 g Kaliumjodid oder 0,3 g Wismutoxyjodid oder 0,3 g Selen Schwefel in einem Rührdruckgefäß auf 110° und preßt dann ein Acetylen-Stickstoff-Gemisch (Volumenverhältnis 3:1) unter 20 Atmosphären Druck ein. Durch Nachpressen von frischem Acetylen sorgt man dafür, daß das verbrauchte Acetylen ergänzt wird. Nach Beendigung der Acetylenaufnahme filtriert man das flüssige Umsetzungsgemisch ab. Man findet kein Cupren. Der Umsatz zu Butin-2-diol-1,4 beträgt zwischen 18 und 22%, auf eingesetzten Formaldehyd berechnet. Das Kupfer mit dem die Cuprenbildung verhindernden Stoff kann wiederholt als Katalysator für die gleiche Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen verwendet werden, ohne daß Cupren gebildet wird. Der Umsatz zu Butin-2-diol-1,4 beträgt dann unter gleichen Bedingungen bei Zusatz von Kaliumjodid 56%, von Wismuthydroxyd 46%, von Quecksilberoxyd 30%, von Wismutoxyjodid 78%.

Wenn man zum Vergleich die Umsetzung unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart von Kupfer und Calciumcarbonat, jedoch ohne die übrigen Zusätze, durchführt, so erhält man nach dem Abfiltrieren des Umsetzungsgemisches etwa 18 g eines rotbraunen pulverigen Gemisches von Kupfer mit Cupren. Aus dem Filtrat wird zunächst unveränderter Formaldehyd und Wasser und dann Butin-2-diol-1,4 durch Destillation gewonnen. Der Umsatz zu Butin-2-diol-1,4 beträgt 4%, berechnet auf eingesetzten Formaldehyd.

Beispiel 2

Als Umsetzungsgefäß dient ein senkrecht angeordnetes druckfestes Edelstahlrohr (Länge

900 cm, Durchmesser 12 cm), das mit 70 l eines in der folgenden Weise hergestellten Katalysators gefüllt ist: 70 l Kieselsäurezylinder werden mit einer Lösung von 16 kg Kupfernitrat und 3,2 kg Wismutnitrat in verdünnter Salpetersäure getränkt, getrocknet und so lange auf 500° erhitzt, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Anschließend werden die Zylinder mit einer Lösung von 85 g Ammoniumjodid in 2%iger Essigsäure befeuchtet und nochmals bei 300° getrocknet. Man läßt nun bei 100° bis 110° von oben über den Katalysator stündlich 15 kg 30%ige wäßrige Formaldehydlösung rieseln und leitet gleichzeitig im Gleichstrom überschüssiges Acetylen im Kreislauf. Der Druck im Turm beträgt 5 Atmosphären. In einem druckfesten Abscheider, der mit dem unteren Ausgang des Turmes in Verbindung steht, zieht man eine wäßrige Lösung von Butin-2-diol-1,4 ab. Die Umsetzung liefert lange Zeit gleichbleibend gute Ausbeuten an Butin-2-diol-1,4 (etwa 94 bis 95%) im Dauerbetrieb. Noch nach 15 Wochen ist der Katalysator voll wirksam und das Rohr noch nicht durch Cupren verstopft.

Zum Vergleich wurde unter sonst gleichen Bedingungen die Umsetzung mit einem Katalysator ausgeführt, der in folgender Weise hergestellt war: Kieselsäurezylinder von 4 mm Durchmesser und 10 mm Länge werden mit einer gesättigten Kupfernitratlösung getränkt, getrocknet und bis zum Aufhören der Stickoxydentwicklung auf 500° erhitzt. Man erhält so Kieselsäurezylinder mit einem Kupferoxydüberzug (Kupfergehalt 13%). Die anfangs guten Durchsätze fallen nach und nach ab, bis nach 1½ Wochen das Rohr mit Cupren völlig verstopft ist.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe durch Einwirkenlassen von Acetylen auf Aldehyde oder Ketone in Anwesenheit von Kupfer oder Kupferverbindungen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter Zusatz von Gold, Quecksilber, Blei, Antimon, Wismut, Selen, Cer, Brom oder Jod bzw. ihren Verbindungen bewirkt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren in Betracht gezogen worden: belgische Patentschrift Nr. 429 527.